

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	
International application No. PCT/JP00/06008	Applicant's or agent's file reference CS5012WO
International filing date (day/month/year) 05 September 2000 (05.09.00)	Priority date (day/month/year) 07 September 1999 (07.09.99)
Applicant NAKASHIMA, Takanori et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 29 March 2001 (29.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



27  
Translation

PATENT COOPERATION T ATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/070354

Applicant's or agent's file reference CS5012WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06008	International filing date (day/month/year) 05 September 2000 (05.09.00)	Priority date (day/month/year) 07 September 1999 (07.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 23/14, C08F 297/08		
Applicant CHISSO CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

RECEIVED  
JUN 20 2001  
TECHNOLOGY CENTER 100

Date of submission of the demand 29 March 2001 (29.03.01)	Date of completion of this report 27 September 2001 (27.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06008

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/06008

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1, 2, 3	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1, 2, 3	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1, 2, 3	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

## 1. Document

The following document is cited in the international search report.

Document 1: JP, 10-316727, A (Chisso Corp.), 2 December 1998 (02.12.98)

Document 1 discloses polypropylene resin compositions comprising 99-99.9999 wt% of a polymer blend comprising (A) a propylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer with a propylene content of 90-99 wt% and (B) a propylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer with a propylene content of 55-90 wt%, plus 1-0.0001 wt% of an  $\alpha$ -crystalline nucleating agent. It also discloses a content of (B) of 10-50 wt% based on the weight of the propylene polymer blend.

## 2. Novelty

The compositions and production processes of the propylene resin compositions described in Claims 1-3 and the polymer blends disclosed in Document 1 comprising a component (A) and component (B) are indistinguishable. The description also indicates that a propylene resin composition described in Claim 1-3 can include additives such as a nucleating agent, so that the two groups of





inventions do not differ as regards additives.

Therefore, the propylene resin compositions claimed in Claims 1-3 are not novel because they partially coincide with propylene resin compositions disclosed in Document 1.

3. Inventive step

The propylene resin compositions claimed in Claims 1-3 do not involve an inventive step in that they partially coincide with polypropylene resin compositions disclosed in Document 1. Moreover, even those aspects that do not coincide do not involve an inventive step, because these aspects could be produced by routine adjustment of the polymerization conditions (monomers, etc.) disclosed in Document 1. Therefore, Claims 1-3 do not involve an inventive step.



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

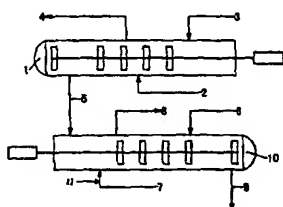
(10) 国際公開番号  
WO 01/18110 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 23/14, C08F 297/08 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06008 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島隆則  
(22) 国際出願日: 2000年9月5日 (05.09.2000) (NAKASHIMA, Takanori) [JP/JP]; 〒290-0056 千葉県市原市五井8890番地 Chiba (JP). 秋田谷真一  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (AKITAYA, Shinichi) [JP/JP]; 〒290-0007 千葉県市原市菊間2897番地79 Chiba (JP). 石本祐哉 (ISHIMOTO, Yuya) [JP/JP]; 〒299-0118 千葉県市原市椎津366番地1 Chiba (JP). 望月泰宏 (MOCHIZUKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒261-0004 千葉県千葉市美浜区高州4丁目12番地4号 Chiba (JP). 森本芳孝 (MORIMOTO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒236-0024 神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番3号 Kanagawa (JP). 隅 祥高 (SUMI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願平11/252936 1999年9月7日 (07.09.1999) JP (81) 指定国 (国内): DE, US.  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): テッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROPYLENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: プロピレン系樹脂組成物



(57) Abstract: A propylene resin composition which comprises, in a specific proportion, (A) a propylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer having a propylene unit content of 99.1 to 99.9 wt.% and (B) a propylene/ $\alpha$ -olefin random copolymer having a propylene unit content of 70 to 90 wt.% and which has specific loss tangent ( $\tan \delta$ ) characteristics and specific storage modulus ( $E'$ ) characteristics regarding the temperature dependence of dynamic viscoelasticity. The propylene resin composition is suitable for use as a material for molded articles having an excellent balance among transparency, blushing resistance, low-temperature impact resistance, and heat resistance.

(57) 要約:

プロピレン単位の含有量が99.1~99.9重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)と、プロピレン単位の含有量が70~90重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B)を特定割合で含み、動的粘弾性の温度依存性において、特定の損失正接( $\tan \delta$ )特性、貯蔵弾性率( $E'$ )特性を有するように、プロピレン系樹脂組成物を構成する。これによって、透明性、難白化性、低温での耐衝撃性、更には耐熱特性のバランスに優れた成形品用原料として好適なプロピレン系樹脂組成物が提供される。

WO 01/18110 A1



添付公開書類:  
— 国際調査報告

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## プロピレン系樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、プロピレン系樹脂組成物に係り、さらに詳しくは、透明性、難白化性及び低温での耐衝撃性の性能バランスに優れたうえ、更には良好な耐熱特性をも併せ持つプロピレン系樹脂組成物に関する。

10

## 背景技術

15

プロピレン系樹脂は比較的安価で、優れた熱的及び機械的特性を有することから今日では多岐の分野にわたり使用されている。しかしながら、一般にプロピレンホモポリマーは高い剛性を有する反面、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性が劣っている。プロピレンホモポリマーの低温での耐衝撃性を向上させたものとして、最初にプロピレンホモポリマー成分を、次いでエチレン-プロピレンランダム共重合体成分を生成させたプロピレン系ブロック共重合体組成物が、自動車、家電分野等を始めとして各産業分野に広く採用されている。

20

25

これらの従来から使用されているプロピレン系ブロック共重合体組成物は、耐衝撃性に優れる反面、ホモポリマーに比較して透明性が劣り、また衝撃を受けた時の白化が大きい。プロピレン系ブロック共重合体組成物の衝撃白化の欠点を改良する方法として、これまで共重合体中のエチレンの含有量を増やす方法や、プロピレン系ブロック共重合体組成物

にポリエチレンを添加する方法が提案されている。しかし、いずれの方法も耐衝撃性を改良するには優れた方法であるが、一方で製品の透明性が低下するという問題があった。

また、特開平 5-331327 号公報は、プロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレンランダム共重合体成分の極限粘度比を一定範囲に規定したプロピレン系ブロック共重合体組成物を含むポリマー組成物を、特開平 6-145268 号公報は、プロピレンホモポリマー成分とエチレン-プロピレン共重合体成分との極限粘度比、およびエチレン-プロピレン共重合体成分のエチレン含有量を一定範囲に規定したポリマー組成物を提案している。また、特開昭 56-72042 号公報や特開昭 57-63350 号公報は、少量のエチレンを含有したエチレン-プロピレン共重合体とエチレン-プロピレン共重合体とをブレンドしたポリオレフィン樹脂組成物を、特開平 10-87744 号公報では、エチレン-プロピレンブロック共重合体のプロピレンホモポリマー成分に少量のエチレンを含有したプロピレン系樹脂組成物を開示している。

### 発明の開示

これらのポリマー組成物を使用し成形して得られた成形品は、得られた成形品の衝撃白化性や透明性において、従来のプロピレン系ブロック共重合体組成物に比較して改善は見られるものの、さらに改善の余地を残すものであった。

本発明は、透明性、難白化性および低温耐衝撃性の性能バランスに加え、更に耐熱特性とのバランスにも優れたプロピレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者らは前記目的達成のために鋭意検討を行った結果、 $\alpha$ -オレフィン単位を特定の含有量で含むプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) と、このランダム共重合体 (A) とは異なる $\alpha$ -オレフィン単位含有量を有するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) とが特定の組成割合で構成されたプロピレン系樹脂組成物が、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、損失正接 ( $\tan \delta$ ) および貯蔵弾性率 ( $E'$ ) がそれぞれ一定の条件を満たす場合において、透明性、難白化性および低温衝撃性の性能バランスに優れたうえ、更に良好な耐熱特性をも具備することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、プロピレン単位の含有量が 99.1~99.9 重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) を組成物に対して 80~40 重量%、プロピレン単位の含有量が 70~90 重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) を組成物に対して 20~60 重量%の割合で含むプロピレン系樹脂組成物であって、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、-80~80℃の温度範囲でただ1つの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピークを有し、かつ貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下となる温度が 150℃以上であることを特徴とするプロピレン系樹脂組成物である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例、比較例で用いた連続重合装置のフローシートである。図1中で使用した符号1および10は重合器、2および7は水素配管、3および6は原料混合ガス配管、4および8は未反応ガス配管、5お

よび 9 は重合体抜き出し配管、そして 11 は活性抑制剤添加用配管を示す。

図 2 は、実施例 1 に関する、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定チャートである。

5 図 3 は、比較例 2 に関する、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定チャートである。

### 発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明のプロピレン系樹脂組成物において、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) は、プロピレン単位を 99.1 ~ 99.9 重量%、プロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィン単位を 0.9 ~ 0.1 重量%の割合で含む。共重合体 (A) のプロピレン単位の含有量が過小な場合、係るプロピレン系樹脂組成物を用いて得られた成形品は耐熱特性が低下し、また、その含有量が過大な場合には、成形品の難白化性および透
- 15 明性が不十分となる。本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) は、プロピレン単位を 99.5 ~ 99.9 重量%、プロピレン以外の  $\alpha$ -オレフィン単位を 0.5 ~ 0.1 重量%の割合で含むことが特に好ましい。
- 20 プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) に含まれる  $\alpha$ -オレフィン単位を構成する  $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等を挙げることができる。なかでも製造コストの点から、エチレン、1-ブテンが好適である。
- 25



本発明のプロピレン系樹脂組成物において、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）は、プロピレン単位を70～90重量%と、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン単位を30～10重量%の割合で含む。共重合体（B）におけるプロピレン単位の含有量が過大な場合には、係る組成物を用いて得られた成形品は低温での耐衝撃性が不十分となり、一方、前記含有量が過小な場合には、成形品の透明性が低下する。本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）は、プロピレン単位を70～85重量%、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン単位を30～15重量%の割合で含むことが好ましく、プロピレン単位を75～85重量%、プロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン単位を25～15重量%の割合で含むことが特に好ましい。

プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）に含まれる $\alpha$ -オレフィン単位を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、前記共重合体（A）が含む $\alpha$ -オレフィンと同様な化合物を挙げることができ、ここでもエチレン、1-ブテンが好適である。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）を組成物に対して80～40重量%、前記プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）を組成物に対して20～60重量%の割合で含む。共重合体（A）の含有量が過大な場合には、低温での耐衝撃性が不十分となり、また共重合体（A）の含有量が過小な場合には、剛性の低下が著しくなる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）を80～50重量%、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）を20～50重量%の割合で含むのが特に好ま

しい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、 $-80 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でただ1つの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピークを有する。プロピレン系樹脂組成物が、係る温度範囲で  
5 2つ以上の損失正接のピークを有する場合には、係る組成物を構成する各成分の相溶性が不十分であることを示しており、これを用いて得られた成形品は、本発明で所望とする透明性、難白化性を示さない。

二つの異なる成分が共存する場合、各成分の相溶性が増すにつれて、特定の温度範囲に個別に現れていた複数の損失正接のピーク自体は次第に  
10 曖昧なものとなり、やがて1つのピークに収束していくのであるが、プロピレン単位の含有量がそれぞれ異なるプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (A) とプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 (B) からなる本発明の組成物は、前記ピークを前記温度範囲に1つだけ有するように構成されることによって、一方では各成分が個別に主張しあう特徴が維持  
15 されながら、またある特徴についてはそれぞれの強すぎる主張が融合されて、本願発明所望の効果を奏するものと考えられるのである。

また、加えて、本発明のプロピレン系樹脂組成物は、その動的粘弾性の温度依存性において、動的粘弾性の一指標である貯蔵弾性率はその温度の上昇と共に低下してくるのであるが、この貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  
20  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下へ低下する温度が  $150^{\circ}\text{C}$  以上であるように構成される。この温度が  $150^{\circ}\text{C}$  未満である場合、係る組成物を用いて得られた成形品は、所望の耐熱特性を示さない。本発明のプロピレン系樹脂組成物は、前記温度が  $155^{\circ}\text{C}$  以上であるときに、これを用いて得られた成形品はより好ましい耐熱特性を有する。

25 プロピレン系樹脂組成物の貯蔵弾性率は、組成物の温度が或る温度以上

に上昇すると急激に低下する。一方、貯蔵弾性率が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  を超えるような範囲においては、組成物の貯蔵弾性率の低下、すなわち動的粘弾性能の変化は緩やかである。貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下へ低下することは、動的粘弾性能における致命的な損失を意味しており、 $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下へ低下する温度が  $150^\circ\text{C}$  以上であるとする本発明における規定の意義は、温度の上昇に伴う動的粘弾性の性能低下を緩やかな低下として維持しうることを意味している。すなわち動的粘弾性における耐熱的性能を示しているのである。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、これを構成するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) について、その  $135^\circ\text{C}$  のテトラリン中で測定した極限粘度 (以降、 $[\eta]_B$  とする) が  $0.5 \sim 2.0 \text{ dl/g}$  であるときに好適に得ることができる。特に  $1.0 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、更に好ましくは  $1.3 \sim 2.0 \text{ dl/g}$  の範囲である。

尚、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度  $[\eta]_B$  は直接測定できないので、直接測定可能なプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) の極限粘度 (以降、 $[\eta]_A$  とする) および最終製品であるプロピレン系樹脂組成物の極限粘度 (以降、 $[\eta]_{\text{WHOLE}}$  とする) ならびにプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の重量% (以降、 $W_B$  とする) から、下記式により求める。

$$[\eta]_B = \{ [\eta]_{\text{WHOLE}} - (1 - W_B / 100) [\eta]_A \} / (W_B / 100)$$

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、係る構成を有することによって、透明性、難白化性、低温での耐衝撃性に加え、耐熱特性にも優れた成形品の製造用原料として好適に使用することができる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、係る構成を有すればいかなる方法で製造してもよいが、気相中で行う２段連続重合方法を採用することにより好適に製造することができる。

この２段連続重合方法は、ポリオレフィン製造用触媒成分を含む触媒の存在下に、好ましくは気相中においてプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて所定量のかつ所定の組成比を有するプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（Ａ）を生成させる第１重合工程、次いでプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとをそれらの組成比を変えて共重合させて残部のプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（Ｂ）を生成させる第２重合工程、を順に連続的に実施することからなる。

上記製造方法において用いる触媒は、特に限定されるものではなく、チタン系またはメタロセン系触媒成分等種々の触媒成分を用いて製造することができる。

ポリオレフィン製造用触媒成分としては、平均粒径が $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが用いられる。ポリオレフィン製造用触媒成分の平均粒径が過小な場合には、得られるプロピレン系樹脂組成物のパウダーの流動性が著しく損なわれ、重合器の器壁や攪拌翼等への付着による重合系内の汚染や重合器から排出されたパウダーの搬送が困難になる等、安定生産の妨げとなりやすい。

また、ポリオレフィン製造用触媒成分は、均一度が $3.0$ 以下の粒径分布を有するものが好ましい。均一度が大きくなるとプロピレン系樹脂組成物のパウダー流動性が悪化して連続での安定生産が困難となる。

前記ポリオレフィン製造用触媒成分、有機アルミニウム化合物および必要に応じて有機ケイ素化合物等を組み合わせた立体規則性触媒を第１

重合工程のプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンの共重合に用いるが、ポリオレフィン製造用触媒成分に少量の $\alpha$ -オレフィンを予め反応させて予備活性処理して用いることが好ましい。

5   ポリオレフィン製造用触媒成分の予備活性処理は、本重合に用いる有機アルミニウム化合物と同様の有機アルミニウム化合物の存在下または非存在下で実施できる。予備活性化処理に使用する有機アルミニウム化合物は、使用するポリオレフィン製造用触媒成分の種類によって異なるが、通常ポリオレフィン製造用触媒成分中の遷移金属がチタンの場合、チタン原子1モルに対して有機アルミニウム化合物を0.1～40モル、  
10   好ましくは0.3～20モルの範囲で用いる。そして、係る触媒を使用して、10～80℃で10分～48時間かけてポリオレフィン製造用触媒成分1グラム当たり0.1～100グラム、好ましくは0.5～50グラムの $\alpha$ -オレフィンを不活性溶媒中で反応させる。

予備活性化処理においては、必要に応じて本重合に用いる有機ケイ素化合物と同様の有機ケイ素化合物を有機アルミニウム化合物1モルに対して0.01～10モルの範囲で用いてもよい。

ポリオレフィン製造用触媒成分の予備活性処理に用いられる $\alpha$ -オレフィン  
15   は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、  
20   1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、4-メチルー1-ペンテン、3-メチルー1-ペンテン等であり、これらは単独のみならず、2種以上の混合物であってもよい。

また、その重合に際して生成するポリマーの分子量を調節するために水素等の分子量調節剤を併用することもできる。

25   ポリオレフィン製造用触媒成分の予備活性処理に用いられる不活性溶剤

は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカンおよび流動パラフィン等の液状飽和炭化水素やジメチルポリシロキサン of the 構造を持ったシリコンオイル等重合反応に著しく影響を及ぼさない不活性溶剤である。これらの不活性溶剤は1種の単独溶剤または2種以上の混合溶剤のいずれでもよい。

これらの不活性溶剤の使用に際しては重合に悪影響を及ぼす水分、イオウ化合物等の不純物を取り除いた後で使用する that が好ましい。

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、上記の方法で予備活性化したポリオレフィン製造用触媒成分を含む触媒の存在下に、気相中においてプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合する第1重合工程、次いで第1重合工程とはプロピレンの使用比率を変えてプロピレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行う第2重合工程を連続実施して好適に製造される。

第1重合工程は気相重合には限定されず to スラリー重合や塊状重合を採用することもできるが、それに連続する第2重合工程が気相重合であることが好ましいことから、第1重合工程も気相重合を採用したほうが好ましい。第2重合工程としてスラリー重合や塊状重合を採用した場合、共重合体が溶媒中に溶出し、安定運転の継続が困難となりやすい。

プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) の重合条件は、一定量のパウダーを混合攪拌しながらポリオレフィン製造用触媒成分、有機アルミニウム成分および必要に応じて有機ケイ素化合物等からなる立体規則性触媒の存在下、重合温度が20～120℃、好ましくは40～100℃、重合圧力が大気圧～9.9 MPa、好ましくは0.59～5.0 MPa の条件下にプロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンを供給してプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) を重合す

- る。有機アルミニウム化合物とポリオレフィン製造用触媒成分の使用率（モル比）は、使用するポリオレフィン製造用触媒成分の種類によって異なるが、チタン系触媒成分を使用する場合、 $Al/Ti = 1 \sim 500$ 、好ましくは $10 \sim 300$ である。この場合チタン系触媒成分のモル数は、チタン系触媒成分中に存在する実質的なTiグラム原子数をいう。
- 5 必要に応じて使用する有機ケイ素化合物と使用する有機アルミニウム化合物の使用率（モル比）は、用いるポリオレフィン製造用触媒成分の種類によって異なるが、チタン系触媒成分の場合、 $Al/Si = 1 \sim 20$ である。
- 10 プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）は、プロピレン単位の含有量が99.1～99.9重量%であり、組成物中に、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）が80～40重量%含まれるように製造される。本発明の組成物は、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（B）の極限粘度 $[\eta]_B$ が0.5～2.0 dl/gで
- 15 あるときに好適に得られるが、更に、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）の極限粘度が0.5～4.0 dl/gの範囲であり、得られる組成物が、本発明の「貯蔵弾性率」「損失正接」の要件を満たすように構成されることが好ましい。極限粘度は、重合時に水素のような分子量調節剤を使用することによって調整することができる。プロ
- 20 ピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）を重合後、生成したパウダーの一部を抜き出し、極限粘度 $[\eta]_A$ の測定に供する。

- 第1重合工程のプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体（A）の重合に引き続いて、重合温度が20～120℃、好ましくは40～100℃、重合圧力が大気圧～9.9 MPa、好ましくは0.59～5.0 MPaの条件下で、プロピレンとプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンと
- 25

の混合モノマーの組成比を第1重合工程とは変えて共重合させ、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) を生成させる第2重合工程を実施することができる。プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) は、使用するモノマーガス中の $\alpha$ -オレフィンモノマーと  
5 プロピレンモノマーのガスモル比を制御して、共重合体中の $\alpha$ -オレフィン単位含有量が30～10重量%になるように調整される。

一方、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の重量は、重合時間の調節や、一酸化炭素や硫化水素等の重合活性調節剤を使用することにより、その重量が組成物に対して20～60重量%になるように  
10 に調節される。さらに、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の分子量は、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度 $[\eta]_B$ が好ましくは0.5～2.0 dl/gとなるように、水素のような分子量調節剤を該共重合体 (B) の重合時に使用して調節される。

15 重合方式は、回分式、半連続式あるいは連続式のいずれも採用できるが、工業的には連続式重合が好ましい。

第2重合工程の終了後に、重合系からモノマーを除去して粒子状ポリマーを得ることができる。得られたポリマーを極限粘度 ( $[\eta]_{\text{HOLE}}$ )、 $\alpha$ -オレフィン単位含有量の測定に供する。

20 本発明のプロピレン系樹脂組成物は、射出成形、押出し成形、インフレーション成形、カレンダー成形など各種成形法により種々の形状を有する成形品の原料に供することができる。成形に際しては、プロピレン系樹脂組成物に、必要に応じて従来のポリオレフィンに用いられているタルク、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の無機充填剤や有機、無機  
25 顔料を配合することもできる。また、公知の酸化防止剤、中和剤、耐候



剤、帯電防止剤、滑剤、発泡剤、難燃剤、透明造核剤等を必要に応じて添加することができる。

### 実施例

- 5        本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明は係る具体例によって限定されるものではない。

#### 1) 各種物性測定法

実施例および比較例において採用した物性の測定方法は下記のとおりである。

- 10        a)  $\tan \delta$  および  $E'$  : 自動動的粘弾性測定器 (「レオ・バイブロン DDV-III-EP」 (商品名: オリエンテック (株) 製)) を用いて、測定周波数 110 Hz、昇温速度 2 °C/分で測定した。測定には、プロピレン系樹脂組成物を 200 °C で溶融プレスして得た 27 × 10 × 1 mm の平板状の試験片を用いた。
- 15        b) 極限粘度 (dl/g) : 溶媒としてテトラリン (テトラヒドロナフタリン) を用い 135 °C の温度条件下、自動粘度測定装置 (「AVS 2 型」 (商品名: 三井東圧 (株) 製)) を使用し測定した。
- 20        c) ポリオレフィン製造用触媒成分の粒径 ( $\mu\text{m}$ ) および均一度: 「マスターサイザー」 (商品名: MALVERN 社製) を用いて測定した粒度分布から平均粒径を求めた。また、篩目を小さい篩目から徐々に大きい篩目へと移行したとき、篩目を落下した試料の積算量が全試料の 10 % に達したときの篩目に相当する粒径で、同 60 % に達したときの篩目に相当する粒径を除いて求めた値を、均一度とした。
- 25        d)  $\alpha$ -オレフィン単位含有率 (重量%) : 赤外線吸収スペクトル法により測定した。

e) 融点：示差走差熱量測定器（「DSC: DuPont 1090」  
（商品名：デュポン社製））を用いて、昇温速度 20℃/分で測定した。

## 2) ポリオレフィン製造用触媒成分の調製

### 5 a) ポリオレフィン製造用触媒成分 (A-1)

窒素置換した SUS 製オートクレーブに、95.3 g の無水  $MgCl_2$  および 352 ml の乾燥 EtOH を入れ、この混合物を攪拌下に 105℃ に加熱し熔融させた。1 時間攪拌後、この溶液を 105℃ に加熱した加圧窒素（1.1 MPa）で二流体スプレーノズルに送入した。窒素  
10 ガスの流量は 38 リットル/分であった。スプレー塔中に冷却用液体窒素を導入し、塔内温度を -15℃ に保持した。生成物を塔内底部に導入した冷却ヘキサン中に集め 256 g を得た。生成物の分析結果から、この生成物の組成は出発溶液と同じ  $MgCl_2 \cdot 6 EtOH$  であった。

この生成物を篩い分けて、45 ~ 212  $\mu m$  の粒径を持つ球状の生成物 205 g を得た。得られた球状の生成物を、3 リットル/分の流量の窒素を用いて、室温で 181 時間通気乾燥し、組成が  $MgCl_2 \cdot 1.7 EtOH$  の乾燥生成物を得た。これを担体として使用した。

窒素置換したガラスフラスコ中において、上記乾燥担体 20 g、四塩化チタン 160 ml、精製 1, 2-ジクロロエタン 240 ml を混合し  
20 、攪拌下に 100℃ に加熱した後、ジイソブチルフタレート 6.8 ml 加え、さらに 100℃ で 2 時間加熱した。デカンテーションにより液相部を除き、精製ヘキサンで洗浄した後、乾燥してポリオレフィン製造用触媒成分 (A-1) を得た。得られたポリオレフィン製造用触媒成分 (A-1) の平均粒径は 115  $\mu m$ 、均一度は 1.80 であり、その分析  
25 値は、Mg ; 19.5 重量%、Ti ; 1.6 重量%、Cl ; 59.0 重

量%であった。

b) ポリオレフィン製造用触媒成分 (A-2)

窒素置換したガラスフラスコ中において、四塩化チタン 60 ml およ  
びトルエン 40 ml を装入して混合溶液を形成した。次いで、平均粒径  
5 42  $\mu$ m のジエトキシマグネシウム 20 g、トルエン 100 ml および  
フタル酸ジ-n-ブチル 7.2 ml を用いて形成された懸濁液を、10  
℃の液温に保持した前記混合溶液中に添加した。その後、10℃から9  
0℃まで80分かけて昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終  
了後、得られた固体生成物を90℃のトルエン 200 ml で4回洗浄し  
10 て、新たに四塩化チタン 60 ml およびトルエン 140 ml を加え、1  
12℃に昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、40℃  
のn-ヘプタン 200 ml で10回洗浄して、ポリオレフィン製造用触  
媒成分 (A-2) を得た。得られたポリオレフィン製造用触媒成分 (A  
-2) の平均粒径は42  $\mu$ m、均一度は2.00であり、その分析値は  
15 、Mg ; 18.9重量%、Ti ; 2.2重量%、Cl ; 61.6重量%  
であった。

c) ポリオレフィン製造用触媒成分 (A-3)

マグネシウムエトキシド 300 g、2-エチルヘキシルアルコール 5  
50 ml およびトルエン 600 ml の混合物を0.20 MPa の二酸化  
20 炭素雰囲気下に93℃で3時間攪拌した後、更にトルエン 800 ml お  
よびn-デカン 800 ml を加え、炭酸マグネシウム溶液を得た。

トルエン 800 ml、クロルベンゼン 60 ml、テトラエトキシシラ  
ン 18 ml、四塩化チタン 17 ml および「アイソパーG」(商品名：  
エクソン社製) (平均炭素数10のイソパラフィン系炭化水素、沸点1  
25 56~176℃) 200 ml の混合溶液を30℃に5分間攪拌した中に

、前記調整した炭酸マグネシウム溶液 100 ml を添加した。

さらに 5 分間攪拌した後、テトラヒドロフラン 44 ml を添加し、6  
6℃で 1 時間攪拌した。攪拌を停止し上澄み液を除去後、生成した固体  
をトルエン 100 ml で洗浄し、得られた固体にクロルベンゼン 200  
5 ml と四塩化チタン 200 ml を添加し、135℃で 1 時間攪拌した。  
攪拌を停止し、上澄み液を除去後、クロルベンゼン 500 ml、四塩化  
チタン 200 ml およびフタル酸ジ-n-ブチル 4.2 ml を添加し 1  
35℃で 1.5 時間攪拌した。上澄みを除去後、トルエン 1200 ml  
、「アイソパーG」1600 ml、ヘキサン 800 ml で順次固体を洗  
10 浄して比較例のポリオレフィン製造用触媒成分 (A-3) を採取した。  
得られたポリオレフィン製造用触媒成分 (A-3) の平均粒径は 24  $\mu$   
m で、均一度は 1.64 であり、その分析値は、Mg ; 17.0 重量%  
、Ti ; 2.3 重量%、Cl ; 55.0 重量%であった。

(実施例 1)

### 15 3) ポリオレフィン製造用触媒成分の予備活性化処理

内容積 20 リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで  
置換した後、40℃での動粘度が 70 センチストークである飽和炭化水  
素溶媒 (「CRYSTOL-352J」(商品名: エッソ石油 (株) 製  
) ) 1.8 リットル、ヘキサン 15.9 リットル、トリエチルアルミニ  
20 ウム 100.6 mmol、ジイソプロピルジメトキシシラン 15.1 m  
mol、前項で調整したポリオレフィン製造用触媒成分 (A-1) 12  
0.4 g を室温で加えた後、30℃まで加温した。次いで、攪拌しなが  
らプロピレン 240.8 g を 3 時間かけて供給し、予備活性化処理を行  
った。分析の結果、ポリオレフィン製造用触媒成分 1 g 当たりプロピレ  
25 ン 1.9 g が反応していた。

## 4) 第1重合工程

添付図1に示すフローシートにおいて、攪拌羽根を有する横形重合器 (L/D=6、内容積100リットル) に上記予備活性化処理したポリオレフィン製造用触媒成分を0.4 g/hr、有機アルミ化合物として トリエチルアルミニウムおよび有機ケイ素化合物としてジイソプロピルジメトキシシランをAl/Siモル比が6であるような条件で連続的に供給した。表1に示すようなモル比のプロピレンとエチレンとの混合ガスを反応温度60℃、反応圧力2.1 MPa、攪拌速度35 rpmの条件を維持しながら連続供給し、さらに反応器の気相中の水素濃度を表1に示す水素/プロピレンモル比に維持するように水素ガスを配管2より連続的に供給し、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体(A)を得た。

反応熱は配管3から供給される原料プロピレンの気化熱により除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管4を通して反応器系外で冷却、凝縮させて重合器1に還流した。

得られたプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)は、重合体の保有レベルが反応容積の50容量%となる様に配管5を通して重合器1から連続的に抜き出し第2重合工程の重合器10に供給した。この時、配管5からプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)の一部を間欠的に抜き出して、エチレン含有量、極限粘度を求める試料とした。

## 5) 第2重合工程

攪拌羽根を有する横形重合器10 (L/D=6、内容積100リットル) に第1重合工程からのプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A) およびエチレン-プロピレン混合ガスを連続的に供給し、エチレンとプロピレンの共重合を行った。反応条件は攪拌速度25 rpm、

温度 55℃、圧力 1.9 MPa であり、気相のガス組成を表 1 に示すエチレン／プロピレンモル比および水素／エチレンモル比に調整した。プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の重合量を調節するための重合活性抑制剤として一酸化炭素を配管 11 から、また、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の分子量を調節するための水素ガスを配管 7 よりそれぞれ供給した。

反応熱は配管 6 から供給される原料の液化プロピレンによる気化熱で除去した。重合器から排出される未反応ガスは配管 8 を経て反応系外へ移送し、冷却、凝縮させて第 2 重合工程に還流させた。第 2 重合工程で生成したプロピレン系樹脂組成物は、重合体の保有レベルが反応容積の 50 容量%となる様に配管 9 を通して重合器 10 から連続的に抜き出した。プロピレン系樹脂組成物の生産速度は 8~15 kg/hr であった。

前記第 1 工程で得られたプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) と、該第 2 工程で得られたポリプロピレン系組成物について、それぞれ諸物性を測定した。プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度  $[\mu]_B$  は、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) の極限粘度  $[\mu]_A$  と、プロピレン系樹脂組成物の極限粘度  $[\mu]_{WHOLE}$  とを用いて、前記式に基づき算出した。諸物性の測定結果を表 1 に示した。また、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定チャートを図 2 に示す。

(実施例 2~5、比較例 1~4)

触媒成分として、前記ポリオレフィン製造用触媒成分 (A-2) を用いた。また、第 1 重合工程におけるエチレン／プロピレンモル比および水素／プロピレンモル比、ならびに第 2 重合工程におけるエチレン／ブ

ロピレンモル比および水素／エチレンモル比を、表 1 と表 2 に示すように変えて実施例 2 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 の組成物を得た。

得られた組成物に関する諸物性の測定結果を、表 1 と表 2 に示す。また、比較例 2 における、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定

5 定チャートを図 3 に示す

(比較例 5)

触媒成分として、前記ポリオレフィン製造用触媒成分 (A-3) を用いた。また、第 1 重合工程におけるエチレン／プロピレンモル比および水素／プロピレンモル比、ならびに第 2 重合工程におけるエチレン／プロピレンモル比および水素／エチレンモル比を、表 2 に示すように変えて比較例 5 の組成物を得た。

得られた組成物に関する諸物性の測定結果を、表 2 に示す。

6) 射出成形品の製造

各実施例、比較例で得られた各組成物 4 kg にフェノール系熱安定剤 0.004 kg、ステアリン酸カルシウム 0.004 kg を加え高速攪拌式混合機 (「ヘンシェルミキサー」：商品名) を用いて、室温下にて 2 分間混合し、混合物をスクリュウ口径 40 mm の押出造粒機を用いて造粒した。次いで、造粒物から JIS 形のテストピースを射出成形機を用いて熔融樹脂温度 250℃、金型温度 50℃で作成した。得られたテストピースを湿度 50%、室温 23℃の室内で 72 時間状態調整して下記の方法に基づき諸物性値を測定し、結果を表 1 と表 2 に示した。

a) 曲げ弾性率 (MPa) : JIS K 7203 に準拠して測定した。

b) ヘイズ : 上記条件で調整した 25×50×1 mm の平板状のサンプルを用い、ASTM D 1003 に準拠して測定した。

25 c) アイゾット衝撃値 : JIS K 6758 に準拠し、0℃、-20℃

の各測定温度で測定した。

d) 衝撃白化：上記条件で調整した  $50 \times 50 \times 2$  mm の平板状のサンプルをデュポン衝撃試験機（東洋精機社製）を用い、下記の条件下で荷重を落とし、その衝撃により平板に生じる白化点の直径を測定した。

5

撃芯先端半径 0.635 cm

受け台内径 3.81 cm

荷重 500 g

荷重落下高さ 1 m



表 1

		実施例				
		1	2	3	4	5
<b>第1重合工程</b>						
重合圧力	MPa	2	→	→	→	→
重合温度	℃	60	→	→	→	→
α-オレフィン成分	エチレン	→	→	→	→	→
水素/プロピレン(モル比)		0.004	0.006	0.005	0.004	0.005
エチレン/プロピレン(モル比)		0.007	0.007	0.006	0.002	0.003
<b>共重合体(A)</b>						
生成量W <sub>A</sub>	重量%	67	73	60	56	75
プロピレン単位含有量	重量%	99.1	99.1	99.2	99.7	99.6
<b>第2重合工程</b>						
重合圧力	MPa	1.9	→	→	→	→
重合温度	℃	55	→	→	→	→
α-オレフィン成分	エチレン	→	→	→	→	→
エチレン/プロピレン(モル比)		0.14	0.13	0.11	0.11	0.13
水素/エチレン(モル比)		0.52	0.45	0.60	0.62	0.52
<b>共重合体(B)</b>						
生成量W <sub>B</sub>	重量%	33	27	40	44	25
プロピレン単位含有量	重量%	75	77	78	78	77
極限粘度[η] <sub>B</sub>		1.76	1.93	1.66	1.59	1.61
<b>プロピレン系樹脂組成物</b>						
-80~80℃の範囲におけるtan δピークの数(個)		1	1	1	1	1
E'が1*10 <sup>8</sup> 以下となる温度	℃	154.6	153.7	154.7	163.5	163.1
極限粘度[η] <sub>WHOLE</sub>		1.76	1.93	1.66	1.59	1.61
<b>成形品物性</b>						
曲げ弾性率	MPa	350	570	450	380	590
ヘイズ	%	31	39	32	38	39
アイゾット衝撃値(0℃)	kJ/m <sup>2</sup>	NB <sup>*1</sup>	14.1	NB <sup>*1</sup>	NB <sup>*1</sup>	12.4
(-20℃)		16	10	18	14	8
衝撃白化径	mm	0	3.2	0	0	3.5
融点	℃	156	156	157	161	161

\*1:破壊せず。

表 2

	比較例				
	1	2	3	4	5
<b>第1重合工程</b>					
重合圧力 MPa	2	→	→	→	→
重合温度 °C	60	→	→	→	→
α-オレフィン成分	-	-	エチレン	→	→
水素/プロピレン(モル比)	0.0035	0.02	0.02	0.006	0.012
エチレン/プロピレン(モル比)	0	0	0.002	0.006	0.029
<b>共重合体(A)</b>					
生成量W <sub>A</sub> 重量%	50	67	67	82	80
プロピレン含有量 重量%	100	100	99.8	99.3	97.0
<b>第2重合工程</b>					
重合圧力 MPa	1.9	→	→	→	→
重合温度 °C	55	→	→	→	→
α-オレフィン成分	エチレン	→	→	→	→
エチレン/プロピレン(モル比)	0.23	0.26	0.26	0.14	0.14
水素/エチレン(モル比)	0.30	0.41	0.40	0.90	0.40
<b>共重合体(B)</b>					
生成量W <sub>B</sub> 重量%	50	33	33	18	20
プロピレン含有量 重量%	66	64	64	75	75
極限粘度[η] <sub>B</sub>	2.59	2.02	2.16	1.54	2.17
<b>プロピレン系樹脂組成物</b>					
-80~80°Cの範囲におけるtan δピークの数(個)	2	2	2	1	1
E'が1×10 <sup>8</sup> 以下となる温度 °C	164.7	170.7	168.7	154.9	143.7
極限粘度[η] <sub>WHOLE</sub>	2.84	2.02	2.08	2.41	2.17
<b>成形品物性</b>					
曲げ弾性率 MPa	300	570	560	740	510
ヘイズ %	47	53	52	53	45
アイゾット衝撃値(0°C)	NB <sup>*1</sup>	NB <sup>*1</sup>	NB <sup>*1</sup>	6.5	10.6
(-20°C)	NB	19	16	3.7	5.4
衝撃白化径 mm	0	14.7	12.7	12.5	12.9
融点 °C	165	165	162	158	145

\*1:破壊せず。

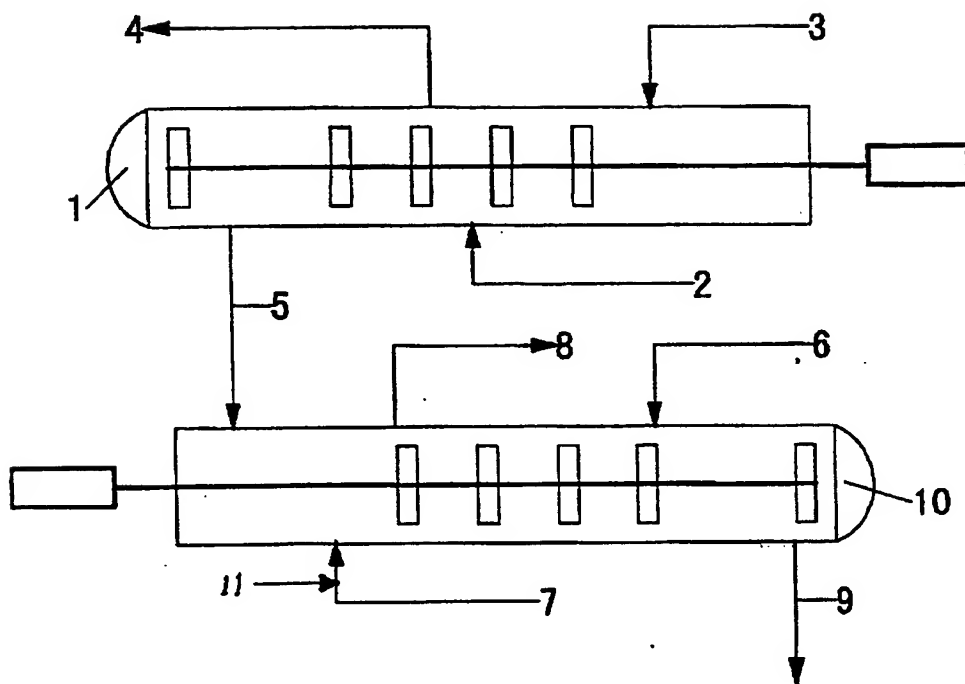
### 産業上の利用の可能性

- 5 本発明の物性要件を満足するプロピレン系樹脂組成物を用いて得られた成形品は、透明性、難白化性、低温での耐衝撃性、更に耐熱特性、そしてその性能バランスに優れている。本発明のプロピレン系樹脂組成物は、そのような性能が要求される種々の用途に好適に使用される。

## 請求の範囲

- (1) プロピレン単位の含有量が 99.1 ~ 99.9 重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (A) を 80 ~ 40 重量%、  
5 プロピレン単位の含有量が 70 ~ 90 重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) を 20 ~ 60 重量%の割合で含むプロピレン系樹脂組成物であって、該組成物の動的粘弾性の温度依存性において、 $-80 \sim 80^\circ\text{C}$  の温度範囲でただ 1 つの損失正接 ( $\tan \delta$ ) のピークを有し、かつ貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下  
10 となる温度が  $150^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする、プロピレン系樹脂組成物。
- (2) 貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $1 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  以下となる温度が  $155^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする、請求項 1 記載のプロピレン系樹脂組成物。
- 15 (3) プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 (B) の極限粘度が  $0.5 \sim 2.0 \text{ dl/g}$  の範囲であることを特徴とする、請求項 1 記載のプロピレン系樹脂組成物。

第1図



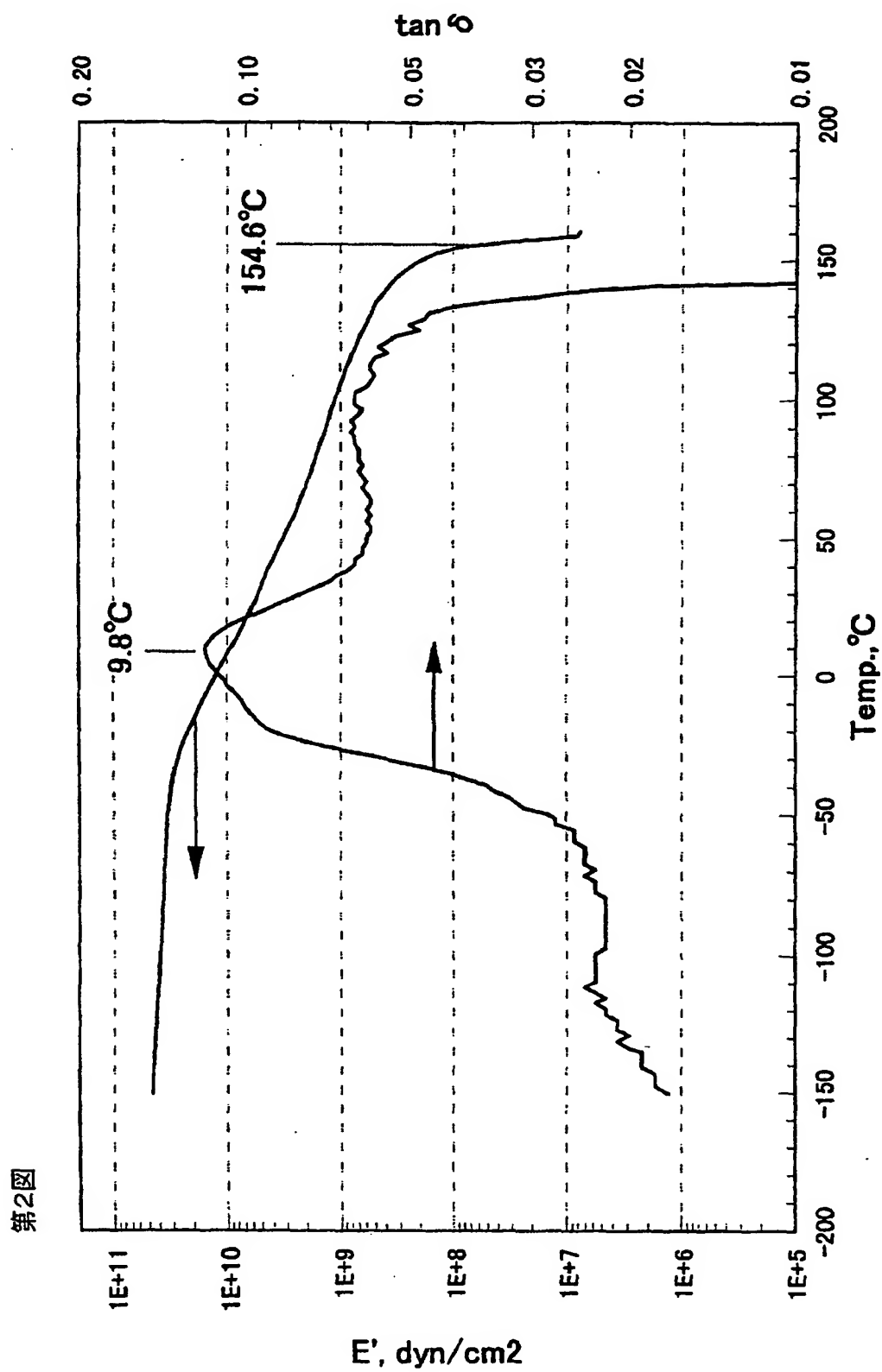


6

6

6

6





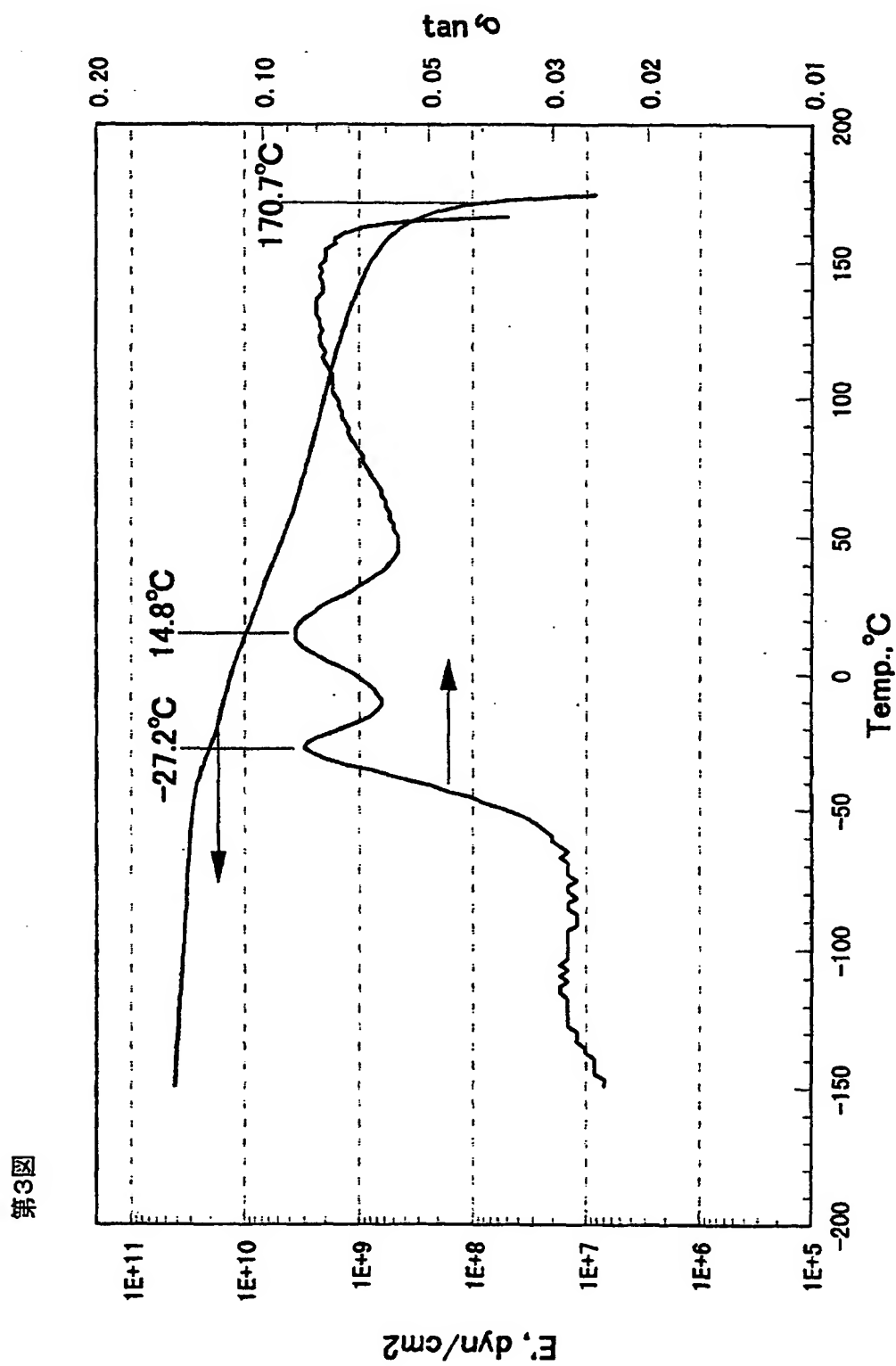
1

2

3

4









P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 CS5012W0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0 ) 及び下記 5 を参照すること。		
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 6 0 0 8	国際出願日 (日.月.年) 05.09.00	優先日 (日.月.年) 07.09.99	
出願人 (氏名又は名称) チッソ株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 ( P C T 1 8 条 ) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 ( P C T 規則38.2(b) ) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/14, C08F297/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L23/00-23/36, C08F297/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-114050, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 15. 4月. 1992 (15. 04. 92), 全明細書 & EP, 433986, A3 EP, 433986, B1 DE, 3942365, A US, 5232993, A —	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

印

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 6832



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-205439, A (ハイモント、インコーポレーテッド) 6. 9月. 1991 (06. 09. 91); 全明細書 & US, 5302454, A EP, 400333, B1 JP, 2950908, B2 KR, 160511, B1	1-3
A	JP, 3-6251, A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 11. 1月. 1991 (11. 01. 91), 全明細書 & EP, 400238, A3 EP, 400238, B1 US, 5023300, A US, 5210139, A	1-3
A	JP, 2-258854, A (ハイモント、インコーポレーテッド) 19. 10月. 1990 (19. 10. 90), 全明細書 & US, 5298561, A EP, 373660, B1 JP, 3065325, B2 KR, 156560, B1	1-3
A	JP, 10-53628, A (ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト) 24. 2月. 1998 (24. 02. 98), 全明細書 & EP, 808870, A2 US, 5962595, A BR, 9703390, A BR, 9703396, A	1-3
A	JP, 10-316727, A (チッソ株式会社) 2. 12月. 1998 (02. 12. 98), 全明細書 & EP, 885926, A2 JP, 10-316810, A KR, 98087182, A JP, 3024082, B2	1-3
A	WO, 97/19135, A1 (チッソ株式会社) 29. 5月. 1997 (29. 05. 97), 全明細書 & EP, 863183, A1 BR, 9611825, A KR, 99071578, A	1-3





REC'D 12 OCT 2001

WIPO

PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 CS5012W0	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06008	国際出願日 (日.月.年) 05.09.00	優先日 (日.月.年) 07.09.99	
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C08L23/14, C08F297/08			
出願人 (氏名又は名称) チッソ株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 29.03.01	国際予備審査報告を作成した日 27.09.01		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 様子	4 J	9 3 6 2
電話番号 03-3581-1101 内線 6832			

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

有

請求の範囲

1, 2, 3

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1, 2, 3

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

有

請求の範囲

1, 2, 3

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

## 1. 文献

国際調査報告に以下の文献を記載した。

文献1: JP 10-316727 A(チッソ株式会社)2.12月.1998(02.12.98)

文献1には、プロピレン含有量が90~99重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(A)とプロピレン含有量が55~90重量%であるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(B)とからなるポリマーブレンド99~99.9999重量%、および $\alpha$ 晶造核剤1~0.0001重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物が記載されている。そして、プロピレン系ポリマーブレンドの重量基準で10~50重量%の(B)を含有することも記載されている。

## 2. 新規性について

請求の範囲1-3に記載されたプロピレン系樹脂組成物と、文献1に記載された成分(A)と成分(B)とからなるポリマーブレンドとは、組成、製造方法の点で区別できない。また、明細書には請求の範囲1-3に記載されたプロピレン系樹脂組成物には造核剤などの添加剤を配合できることが記載されているから、両者は添加剤の点でも相違しない。

したがって、請求の範囲1-3に記載されたプロピレン系樹脂組成物は文献1に記載されたポリプロピレン系樹脂組成物と重複すると認められ、新規性を有していない。

## 3. 進歩性について

請求の範囲1-3に記載されたプロピレン系樹脂組成物は文献1に記載されたポリプロピレン系樹脂組成物と重複する場合において、進歩性をも有していない。また、重複しない部分においても、この部分は文献1記載の重合条件(モノマー条件など)を通常行う程度の調節操作により製造することが可能であると認められるから進歩性を有していない。したがって、請求の範囲1-3は進歩性をも有していない。

